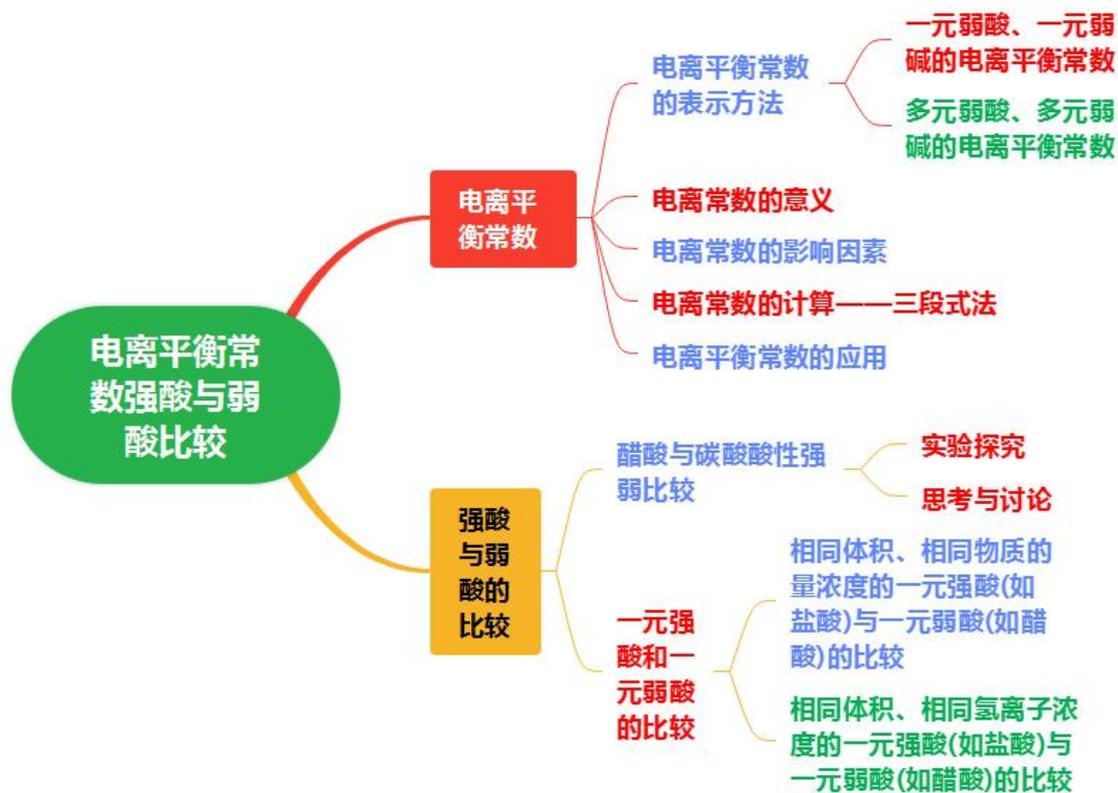


第 14 讲 电离平衡常数 强酸与弱酸比较

预习目标

1. 构建电离平衡常数模型，并能应用模型解释弱电解质在水中发生的变化。
2. 建立判断强弱电解质和“强酸制弱酸”的思维模型。

知识导航

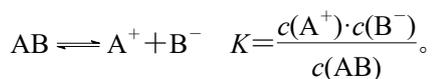


一、电离平衡常数

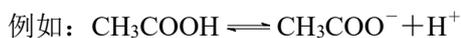
1. 概念

在一定条件下，当弱电解质的电离达到平衡时，溶液里各组分的浓度之间存在一定的关系。对于一元弱酸或一元弱碱来说，溶液中弱电解质电离所生成的各种离子浓度的乘积，与溶液中未电离分子的浓度之比是一个常数，这个常数叫做电离平衡常数，简称电离常数，用 K 表示。

2. 电离平衡常数的表示方法



(1) 一元弱酸、一元弱碱的电离平衡常数



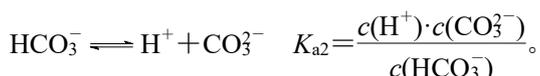
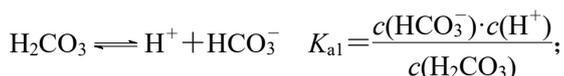
$$K_a = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})};$$



$$K_b = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}.$$

(2)多元弱酸、多元弱碱的电离平衡常数

多元弱酸的电离是分步进行的，每步各有电离平衡常数，通常用 K_{a1} 、 K_{a2} 等来分别表示。例如，



多元弱酸各步电离常数的大小比较： $K_{a1} \gg K_{a2}$ ，因此，多元弱酸的酸性主要由**第一步**电离决定。由于多元弱碱为难溶碱，所以一般不用电离平衡常数，而用以后要学到的难溶物的溶度积常数。

3. 电离常数的意义

表示弱电解质的电离能力。一定温度下， K 值越大，弱电解质的电离程度**越大**，酸(或碱)性**越强**。

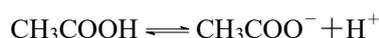
4. 电离常数的影响因素

(1)内因：同一温度下，不同的弱电解质的电离常数**不同**，说明电离常数首先由物质的**本性**所决定。

(2)外因：对于同一弱电解质，电离平衡常数只与**温度**有关，由于电离为**吸热**过程，所以电离平衡常数随温度升高而**增大**。

5. 电离常数的计算——三段式法

例：25 °C $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CH_3COOH



起始浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ a 0 0

变化浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ x x x

平衡浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ $a-x$ x x

$$\text{则 } K_a = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{x^2}{a-x} \approx \frac{x^2}{a}.$$

【特别提醒】由于弱电解质的电离程度比较小，平衡时弱电解质的浓度 $(a-x) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 一般近似为 $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

$$\text{电离度}(\alpha) = \frac{\text{已电离的分子数}}{\text{弱电解质分子总数}}$$

注意：温度越高电离度越大；稀释溶液，电离度变大。弱电解质电离程度相对大小的另一种参数。

6. 电离平衡常数的应用

(1)根据电离平衡常数可以判断弱酸(或弱碱)的相对强弱，相同条件下，电离平衡常数越大，酸性(或碱性)越

强。

(2)根据电离常数可以判断盐与酸(或碱)反应是否发生, 相同条件下相对强的酸(或碱)制相对弱的酸(或碱)。

(3)根据浓度商 Q 与电离平衡常数 K 的相对大小判断电离平衡的移动方向。

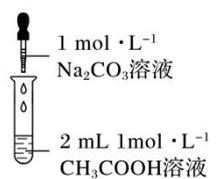
(4)根据电离平衡常数判断溶液中微粒浓度比值的变化情况。

如 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOH}$ 溶液加水稀释, $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_a}{c(\text{H}^+)}$, 加水稀释时, $c(\text{H}^+)$

减小, K_a 值不变, 则 $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$ 增大。

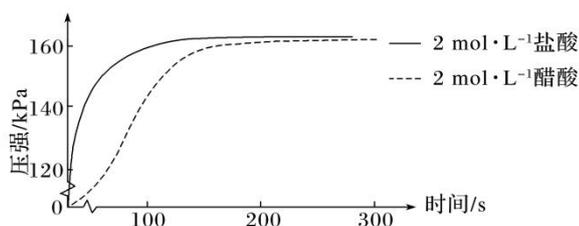
二、强酸与弱酸的比较

1. 实验探究: CH_3COOH 与 H_2CO_3 酸性强弱比较

实验操作	
实验现象	有 气泡 产生
实验结论	CH_3COOH 酸性大于碳酸
K_a 大小比较	$K_a(\text{CH}_3\text{COOH})$ 大于 $K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3)$

2. 思考与讨论: 镁条与等浓度、等体积的盐酸、醋酸的反应

向两个锥形瓶中各加入 0.05 g 镁条, 盖紧橡胶塞, 然后用注射器分别注入 $2 \text{ mL } 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸、 $2 \text{ mL } 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸, 测得锥形瓶内气体的压强随时间的变化如图所示:



镁与盐酸、醋酸反应时气体压强随时间的变化示意图

由上述图像分析两种反应的反应速率的变化情况

	宏观辨识	微观探析
反应初期	盐酸的反应速率比醋酸 大	盐酸是强酸, 完全电离, 醋酸是弱酸, 部分电离, 同浓度的盐酸和醋酸, 盐酸中的 $c(\text{H}^+)$ 较大 , 因而反应速率 较大
反应过程中	盐酸的反应速率始终比醋酸 大 , 盐酸的反应速率减小 明显 , 醋酸	醋酸中存在电离平衡, 随反应的进行, 电离平衡 正向移动 , 消耗的氢离子能及时 电离补充 , 所以一段时间速率变化不

	的反应速率减小 不明显	明显
最终	二者产生的氢气的量基本 相等 ， 速率几乎都变为 零	镁条稍微过量，两种酸的物质的量 相同 ，随醋酸电离，平衡正向移动，醋酸几乎 消耗完全 ，最终二者与镁条反应的氢离子的物质的量几乎 相同 ，因而产生的 H ₂ 的量几乎 相同 。两种酸都几乎消耗完全，反应停止，因而反应速率几乎 都变为 0

3.一元强酸和一元弱酸的比较

(1)相同体积、相同物质的量浓度的一元强酸(如盐酸)与一元弱酸(如醋酸)的比较

比较项目 酸	$c(\text{H}^+)$	酸性	中和碱的能力	与足量活泼金属反应产生 H ₂ 的总量	与同一金属反应时的起始反应速率
一元强酸	大	强	相同	相同	大
一元弱酸	小	弱			小

(2)相同体积、相同 $c(\text{H}^+)$ 的一元强酸(如盐酸)与一元弱酸(如醋酸)的比较

比较项目 酸	$c(\text{H}^+)$	酸性	中和碱的能力	与足量活泼金属反应产生 H ₂ 的总量	与同一金属反应时的起始反应速率
一元强酸	相同	相同	小	少	相同
一元弱酸			大	多	

考点精练

考点 01 电离常数的概念及表达式

【例 1】下列有关电离常数的表达式错误的是 ()

A. $\text{CH}_3\text{COOH}: K_a = \frac{c_{\text{平}}(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c_{\text{平}}(\text{H}^+)}{c_{\text{平}}(\text{CH}_3\text{COOH})}$

B. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}: K_b = \frac{c_{\text{平}}(\text{NH}_4^+) \cdot c_{\text{平}}(\text{OH}^-)}{c_{\text{平}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$

C. $\text{H}_2\text{CO}_3: K_a = \frac{c_{\text{平}}(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c_{\text{平}}^2(\text{H}^+)}{c_{\text{平}}(\text{H}_2\text{CO}_3)}$

D. $\text{H}_2\text{SO}_3: K_{a2} = \frac{c_{\text{平}}(\text{SO}_3^{2-}) \cdot c_{\text{平}}(\text{H}^+)}{c_{\text{平}}(\text{HSO}_3^-)}$

【答案】C

【解析】A. CH_3COOH 是一元弱酸, $K_a = \frac{c_{\text{平}}(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c_{\text{平}}(\text{H}^+)}{c_{\text{平}}(\text{CH}_3\text{COOH})}$, A 正确;

B. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是一元弱碱, $K_b = \frac{c_{\text{平}}(\text{NH}_4^+) \cdot c_{\text{平}}(\text{OH}^-)}{c_{\text{平}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$, B 正确;

C. 多元弱酸的电离是分步进行的, 每一步电离均有自己的电离常数, $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$,

$K_{a1} = \frac{c_{\text{平}}(\text{HCO}_3^-) \cdot c_{\text{平}}(\text{H}^+)}{c_{\text{平}}(\text{H}_2\text{CO}_3)}$, $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$, $K_{a2} = \frac{c_{\text{平}}(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c_{\text{平}}(\text{H}^+)}{c_{\text{平}}(\text{HCO}_3^-)}$, C 项错误;

D. H_2SO_3 是二元弱酸, 分两步电离, 第二步电离的平衡常数为: $K_{a2} = \frac{c_{\text{平}}(\text{SO}_3^{2-}) \cdot c_{\text{平}}(\text{H}^+)}{c_{\text{平}}(\text{HSO}_3^-)}$, D 正确;

答案选 C。

【变式 1-1】已知 25°C 时, $K = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = 1.75 \times 10^{-5}$, 其中 K 是该温度下 CH_3COOH 的电离平衡常

数。下列说法正确的是 ()

- A. 向该溶液中加入一定量的硫酸, K 增大
- B. 升高温度, K 增大
- C. 向 CH_3COOH 溶液中加入少量水, K 增大
- D. 向 CH_3COOH 溶液中加入少量氢氧化钠溶液, K 增大

【答案】B

【分析】电离平衡常数只受温度的影响, 醋酸的电离是吸热过程, 温度升高, K 增大, 温度降低, K 减小, 据此回答判断。

【解析】A. 向该溶液中加入一定量的硫酸时, 若加入浓硫酸, 浓硫酸溶于水放热, K 增大, 若为稀硫酸, K 不变, 硫酸浓度未知, 故 A 错误;

B. 醋酸的电离是吸热过程, 温度升高, K 增大, 故 B 正确

C. 向醋酸溶液中加水, 温度不变, K 不变, 故 C 错误;

D. 向醋酸溶液中加氢氧化钠, 温度不变, K 不变, 故 D 错误。

答案选 B。

考点 02 利用 K_a 比较弱酸的相对强弱

【例 2】25°C 时, H_2SO_3 的电离常数 $K_{a1} = 1.5 \times 10^{-2}$ 、 $K_{a2} = 1.0 \times 10^{-7}$, H_2S 的电离常数

$K_{a1} = 9.1 \times 10^{-8}$ 、 $K_{a2} = 1.1 \times 10^{-12}$ 。下列说法正确的是

- A. H_2SO_3 的酸性弱于 H_2S
- B. H_2S 的酸性弱于 H_2SO_3
- C. 多元弱酸第一步电离产生的 H^+ 对第二步电离有促进作用
- D. 多元弱酸的酸性主要由第二步电离决定

【答案】 B

【解析】 A. 相同温度下， H_2SO_3 的一级电离常数大于 H_2S 的一级电离常数，说明 H_2SO_3 的酸性比 H_2S 的酸性强，A 项错误；

B. 由 A 可知，B 项正确；

C. 多元弱酸第一步电离产生的 H^+ 对第二步电离有抑制作用，C 项错误；

D. 多元弱酸的酸性主要由第一步电离决定，D 项错误；

故选 B。

【变式 2-1】 如表是 25°C 时，几种常见弱酸的电离平衡常数：

酸	CH_3COOH	HF	HCN
电离平衡常数(K_a)	1.8×10^{-5}	7.2×10^{-4}	5.0×10^{-10}

下列说法正确的是

- A. 三种酸中酸性最强的是 CH_3COOH
- B. 三种酸中 HF 能腐蚀玻璃是因为其电离平衡常数最大
- C. 若向稀醋酸溶液中滴入一滴冰醋酸，醋酸的电离程度增大
- D. 在溶液中反应 $HCN + CH_3COONa = NaCN + CH_3COOH$ 不易发生

【答案】 D

【解析】 A. 根据电离平衡常数： $K_a(HF) > K_a(CH_3COOH) > K_a(HCN)$ ，得出酸性最强的是 HF，A 项错误；

B. 氢氟酸能腐蚀玻璃是它的特性，与其电离常数大小无关，B 项错误；

C. 加少量冰醋酸，醋酸的浓度增大，电离平衡正向移动，但电离程度反而减小，C 项错误；

D. 强制弱， CH_3COOH 比 HCN 的酸性强，所给反应不易发生，D 项正确；

答案选 D。

【变式 2-2】 已知 25°C 时有关弱酸的电离平衡常数如表：

弱酸	CH ₃ COOH	HCN	H ₂ CO ₃
电离平衡常数	1.75×10 ⁻⁵	6.2×10 ⁻¹⁰	K _{a1} =4.5×10 ⁻⁷ K _{a2} =4.7×10 ⁻¹¹

则25℃时，下列有关说法正确的是

- A. pH 相同的三种溶液，浓度关系： $c(\text{CH}_3\text{COONa}) < c(\text{NaHCO}_3) < c(\text{NaCN})$
- B. 将 pH 均为 4 的 CH₃COOH 溶液和 HCN 溶液稀释相同的倍数后，前者的 pH 小于后者
- C. 向 NaCN 溶液中通入少量 CO₂ 所发生的化学反应为 $\text{NaCN} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCN} + \text{NaHCO}_3$
- D. 将等浓度的 HCN 溶液和 NaCN 溶液等体积混合，所得溶液呈酸性

【答案】C

【解析】A. 弱酸电离常数越小弱酸酸性越弱，pH 相同的三种溶液，均为强碱弱酸盐，对应酸根越弱越水解，则溶液浓度关系： $c(\text{CH}_3\text{COONa}) > c(\text{NaHCO}_3) > c(\text{NaCN})$ ，A 错误；

B. 将 pH 均为 4 的 CH₃COOH 溶液和 HCN 溶液稀释相同的倍数后，电离平衡常数越小越水解，前者的 pH 大于后者，B 错误；

C. 酸性： $\text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HCN} > \text{HCO}_3^-$ ，则向 NaCN 溶液中通入少量 CO₂ 所发生的化学反应为 $\text{NaCN} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCN} + \text{NaHCO}_3$ ，C 正确；

D. 将等浓度的 HCN 溶液和 NaCN 溶液等体积混合， $c(\text{HCN}) > c(\text{Na}^+) > c(\text{CN}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ ，所得溶液呈碱性，D 错误；

答案选 C。

考点 03 弱酸溶液离子浓度比值变化的判断

【例 3】 56. 下表是几种弱酸在常温下的电离平衡常数：

CH ₃ COOH	H ₂ CO ₃	H ₂ S	H ₃ PO ₄
1.8×10 ⁻⁵	K ₁ =4.3×10 ⁻⁷ K ₂ =5.6×10 ⁻¹¹	K ₁ =9.1×10 ⁻⁸ K ₂ =1.1×10 ⁻¹²	K ₁ =7.5×10 ⁻³ K ₂ =6.2×10 ⁻⁸ K ₃ =2.2×10 ⁻¹³

则下列说法中不正确的是

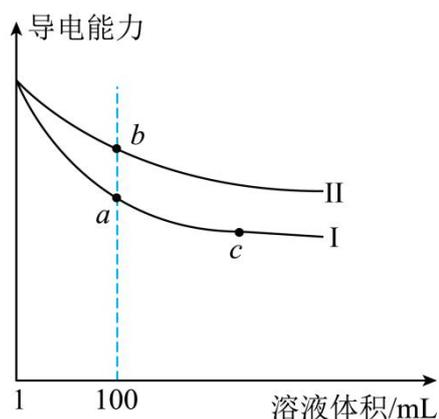
- A. 碳酸的酸性强于氢硫酸
- B. 多元弱酸的酸性主要由第一步电离决定

- C. 常温下，加水稀释醋酸， $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{H}^+)}$ 增大
- D. 向弱酸溶液中加少量 NaOH 溶液，电离常数不变

【答案】C

【解析】A. 从碳酸和氢硫酸的第一电离平衡常数分析，碳酸的酸性大于氢硫酸，A 正确；
 B. 多元弱酸分步电离，酸性主要取决于第一步电离，B 正确；
 C. 常温下加水稀释醋酸，醋酸继续电离，醋酸根离子浓度减小，氢离子浓度也减小，水的电离程度增大，水电离出清离子，故比值减小，C 错误；
 D. 电离平衡常数取决于温度，温度不变，电离常数不变，D 正确；
 故选 C。

【变式 3-1】 25 °C 时，pH=3 的盐酸和醋酸溶液各 1 mL 分别加水稀释，溶液导电能力随溶液体积变化的曲线如图所示。下列说法不正确的是



- A. 曲线 I 代表盐酸的稀释过程
- B. a 点溶液中的 $c(\text{H}^+)$ 比 b 点溶液中的 $c(\text{H}^+)$ 大
- C. b 点溶液中和氢氧化钠的能力强于 a 点溶液
- D. 将 a、b 两点所示溶液加热至 30 °C， $\frac{c(\text{Cl}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$ 的值变小

【答案】B

【分析】 盐酸是强酸，在溶液中完全电离，醋酸是弱酸，在溶液中部分电离，存在电离平衡，pH 相同的醋酸和盐酸稀释相同倍数，盐酸溶液中离子浓度变化大，导电性变化大，由题图可知，曲线 I 的导电变化大于曲线 II，则曲线 I 代表盐酸的稀释过程，曲线 II 代表醋酸溶液的稀释过程。

【解析】A. 由分析可知，曲线 I 代表盐酸的稀释过程，曲线 II 代表醋酸溶液的稀释过程，故 A 正确；
 B. 由题图可知，a 点溶液的导电能力小于 b 点溶液的导电能力，则 a 点溶液中氢离子浓度小于 b 点溶液，

故 B 错误；

C. 起始时盐酸和醋酸溶液的 pH 都等于 3，由于盐酸为强酸、醋酸为弱酸，起始时盐酸的物质的量浓度小于醋酸的物质的量浓度，并且起始时两溶液的体积相同，故醋酸溶液中醋酸的物质的量大于盐酸中氯化氢的物质的量，稀释过程中溶质的物质的量不变，所以 b 点溶液中和 NaOH 的能力强于 a 点溶液，故 C 正确；

D. 盐酸是强酸，将 a 点溶液加热，盐酸溶液中氯离子浓度不变，醋酸是弱酸，在溶液中的电离过程是吸热过程，将 b 点溶液加热，促进醋酸的电离，溶液中醋酸根离子浓度增大，则 $\frac{c(\text{Cl}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$ 的值变小，故 D

正确；

故选 B。

考点 04 强酸、弱酸的比较

【例 4】下列叙述可说明 CH_3COOH 属于弱酸的是

- A. CH_3COOH 能与水以任意比互溶
- B. $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CH}_3\text{COOH}$ 溶液中 $c(\text{H}^+)$ 约为 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- C. CH_3COOH 能与 Na_2CO_3 溶液反应，产生 CO_2 气体
- D. $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CH}_3\text{COOH}$ 溶液能使紫色石蕊溶液变红

【答案】B

【解析】A. 醋酸能与水以任意比互溶不能说明醋酸在溶液中部分电离出醋酸根离子和氢离子，不能证明醋酸是弱酸，故 A 错误；

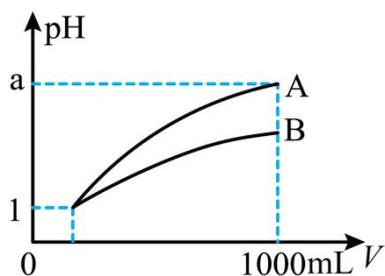
B. 1mol/L 醋酸溶液中氢离子浓度约为 0.01mol/L 说明醋酸在溶液中部分电离出醋酸根离子和氢离子，证明醋酸是弱酸，故 B 正确；

C. 醋酸溶液能与碳酸钠溶液反应生成二氧化碳气体说明醋酸的酸性比碳酸强，不能证明醋酸是弱酸，故 C 错误；

D. 1mol/L 醋酸溶液能使紫色石蕊溶液变红说明醋酸溶液呈酸性，不能证明醋酸是弱酸，故 D 错误；

故选 B。

【变式 4-1】 $3.\text{pH}=1$ 的两种酸溶液 A、B 各 1mL ，分别加水稀释到 1000mL ，其 pH 与溶液体积(V)的关系如图示，下列说法错误的是



- A. 若 $a = 4$ ，则 A 是强酸，B 是弱酸
- B. 若 $1 < a < 4$ ，则 A、B 都是弱酸
- C. 稀释后，A 酸溶液的酸性比 B 酸溶液弱
- D. A、B 两种酸溶液的物质的量浓度一定相等

【答案】D

【分析】 pH = 1 的两种酸溶液 A、B 各 1 mL，分别加水稀释到 1000 mL，稀释过程中 A 酸溶液的 pH 变化快，B 酸溶液的 pH 变化慢，说明 B 酸的酸性更弱，稀释过程，B 酸的电离平衡正向移动，使得 B 酸溶液中 H^+ 浓度降低的缓慢；

- 【解析】** A. 若 $a = 4$ ，稀释 1000 倍后，A 酸的 pH 增加了 3，说明 A 是强酸，B 是弱酸，故 A 正确；
- B. 若 $1 < a < 4$ ，稀释 1000 倍后，A、B 酸溶液的 pH 增加的数值小于 3，，则 A、B 都是弱酸，故 B 正确；
- C. 稀释后，A 酸溶液 H^+ 浓度更小，A 酸溶液的酸性比 B 酸溶液弱，故 C 正确；
- D. A、B 两种酸溶液的 pH 相同，由于 A、B 酸的强弱不同，电离程度不同，则 A、B 酸的物质的量浓度不同，故 D 错误；
- 故选 D。

过关检测

1. 下列有关电离常数的叙述正确的是 ()
- A. 电离常数受溶液中电解质浓度的影响
- B. 电离常数可以表示弱电解质的相对强弱
- C. 电离常数大的酸溶液中 $c(H^+)$ 一定比电离常数小的酸溶液中的 $c(H^+)$ 大
- D. 常温下，0.1 mol/L 的醋酸溶液中有 1% 的醋酸发生电离，则醋酸的电离常数 $K_a = 10^{-4}$

【答案】B

- 【解析】** A. 电离常数只受温度影响，与溶液浓度无关，A 叙述错误；
- B. 电离常数的大小可以表示弱电解质的相对强弱，电离常数越大，弱电解质的电离程度越大，B 叙述正确；

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/028116010134006143>